

# 燃烧合成 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的耐磨性能\*

潘 冶 张衍诚 陆 韬 孙国雄

(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

**摘 要** 用热爆燃烧合成法结合熔体施压致密化, 制备了相对密度约 90% 的 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷, 金属 Cr 颗粒均匀弥散分布于陶瓷板片间或板片内, 尺寸可达 200 nm 左右. 研究了金属陶瓷的耐磨性能. 结果表明, 干摩擦条件下, 金属陶瓷具有优良的耐磨性能; 磨损体积与稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量和过量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量有关, 两者合理搭配可使 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的磨损体积小于粉末烧结氧化铝陶瓷的磨损体积. 磨损机理主要是块状剥落. 油润滑后, 147 N 载荷下, 金属陶瓷经 6000 m 滑动距离仍基本无磨损体积损失; 随载荷提高, 磨损体积有所增大, 但仍比 Cr12MoV 钢小一个数量级以上.

**关键词** Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷, 耐磨性能, 燃烧合成, 相组成

**中图分类号** TB333

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)05-0492-05

## WEAR RESISTANT PROPERTIES OF Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERMETS SYNTHESISED BY COMBUSTION

PAN Ye, ZHANG Yancheng, LU Tao, SUN Guoxiong

Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

Correspondent: PAN Ye, professor, Tel: (025)83792456, Fax: (025)83794195,

E-mail: panye@seu.edu.cn

Supported by Key Laboratory Foundation of Material Tribology of Jiangsu Province (No.KJS03008)

and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK2001014)

Manuscript received 2005-09-15, in revised form 2005-12-30

**ABSTRACT** Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets with relative density of about 90% have been successfully produced by thermo-explosive combustion synthesis and under pressure on the melt. Cr particles with minimum size of about 200 nm are distributed in ceramic plates or boundary between ceramic plates. The cermets have good wear resistance property under dry sliding. The wear volume of samples is related to addition amount of diluents Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and excessive Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Through rational balance of them, the wear volume of Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is lower than that of powder sintered alumina ceramic. The main wear mechanism of the cermets is the peeling off under dry sliding. In oil lubrication, there is little wear volume loss in the sample under loading of 147 N and 6000 m sliding distance. The wear volume of the cermet is increased with loading, but is smaller an order of magnitude than that of Cr12MoV steel.

**KEY WORDS** cermet Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wear resistance property, combustion synthesis, constitution

金属陶瓷的性能除受金属和陶瓷两相的性质和相对含量影响外, 还取决于金属相的形态、尺寸及分布<sup>[1-3]</sup>. 由于金属与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷间的界面能一般较大, 金属对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的湿润性较差<sup>[1]</sup>, 用粉末烧结法制备时, 受烧结温度的限制, 材料的组织往往达不到预期要求, 使金属相的补强增韧作用得不到充分发挥. 此外, 尽管已对氧化铝基金属陶

瓷的抗弯强度、断裂韧性和硬度等主要力学性能进行了研究<sup>[4-6]</sup>, 但对有关金属陶瓷摩擦学性能的研究报道较少, 特别是 Cr 固溶于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后的 (Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基金属陶瓷的磨损性能, 尚待进一步研究.

本实验用热爆燃烧合成法将反应产物加热至液态, 并对熔体施压致密化, 通过调整 Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应体系成分, 制备金属 Cr 相细小均匀分布于 (Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体中的金属陶瓷, 并着重研究其磨损性能.

### 1 实验方法

实验用原料均为化学纯 (纯度 ≥ 99%), Al 粉、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉的粒度分别为 70, 4 和 4 μm. 按一定比例

\* 江苏省材料摩擦学重点实验室开放课题 KJS03008 和江苏省自然科学基金项目 BK2001014 资助

收到初稿日期: 2005-09-15, 收到修改稿日期: 2005-12-30

作者简介: 潘 冶, 男, 1956 年生, 教授, 博士

混合均匀, 压制成直径为 20 mm、长为 20 mm 的圆柱形预制坯. 将预制坯置于石墨铸型, 并在加热装置中引燃体系并施压<sup>[7]</sup>, 制得金属陶瓷样品. 试样的相对致密度用 Archimedes 排水法测量, 取 3 次测量的平均值. 金相试样经预磨、抛光、镀金; 磨损试样经严格清洗、镀金. 在 Sirion 场发射扫描电镜 (SEM) 下观察微观组织和磨痕表面形貌.

磨损试样待磨表面用碳化硅磨料粗磨和 600 目氧化铝砂纸精磨再抛光而成. 为了评价 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的磨损特性, 选用 Cr12MoV 模具钢和粉末烧结氧化铝陶瓷<sup>[8]</sup> 在同种条件下进行对比分析. Cr12MoV 钢经 1030 °C 油淬, 200 °C 低温回火后, 硬度 HRC 为 59—60. 对磨材料选用 GCr15, 经 860 °C 油淬, 160 °C 低温回火后, 硬度 HRC 为 60—62. 磨损实验在 M-200 型磨损试验机上进行, 采用环块式滑动磨损方式, 对磨环尺寸为直径 40 mm×5 mm, 转速为 200 r/min, 分别在干摩擦和油润滑条件下进行实验, 润滑剂为 10 号机油. 每磨损一定时间, 用酒精清洗试样表面, 用读数显微镜测量磨痕尺寸 (测量精度 0.02 mm), 取 3 次测量的平均值, 并根据下式换算成磨损体积:

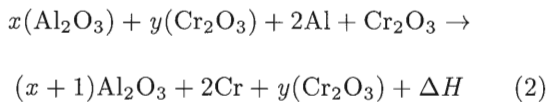
$$V = L \left[ \frac{\pi R^2}{180} \arcsin \left( \frac{W}{2R} \right) - \frac{W}{2} \left( R^2 - \frac{W^2}{4} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

式中,  $V$  为磨损体积,  $R$  为对磨环半径,  $W$  为磨痕宽度,  $L$  为磨痕长度.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 金属与陶瓷组成相的形貌

为了控制铝热反应 ( $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta H$ ) 的剧烈程度, 获得不同的陶瓷基体, 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (高于铝热反应的化学计量比) 作为反应稀释剂, 体系燃烧合成反应式为



式中,  $x$  和  $y$  分别代表添加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和相对于原铝热反应的过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的摩尔分数. 为了实验配料和统一表述方便, 实验时将摩尔分数换算成质量分数  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  和  $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ . 两种稀释剂加入量和试样的相对致密度见表 1.

由表 1 可见, 加入不同量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  时,

表 1 稀释剂加入量和试样相对致密度

Table 1 The addition amount of diluents and relative density of the samples

Sample	$w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	Relative density, %
Cermet 1	0.1	0.3	89.3
Cermet 2	0.2	0.2	89.2
Cermet 3	0.3	0.1	88.9
Cermet 4	0.4	0	88.3

对燃烧合成金属陶瓷熔体施加 1.28 MPa 压力, 磨损试样的相对致密度基本相同, 达到 88% 以上, 保证了磨损实验的可比性.

图 1 示出 Cermet 1 的微观组织, 陶瓷基体呈板片状, 金属 Cr 相呈颗粒状, 均匀分布于微细陶瓷板片 (宽度约为 1.5  $\mu\text{m}$ ) 间 (图 1a) 和稍粗大陶瓷板片 (宽度约为 4  $\mu\text{m}$ ) 间或板片内 (图 1b), Cr 颗粒尺寸除少数大于 1  $\mu\text{m}$  外, 大多数都小于 1  $\mu\text{m}$ , 最小尺寸在 200 nm 左右. Cermet 2 的微观组织也基本相似, 见图 2. 尺寸大

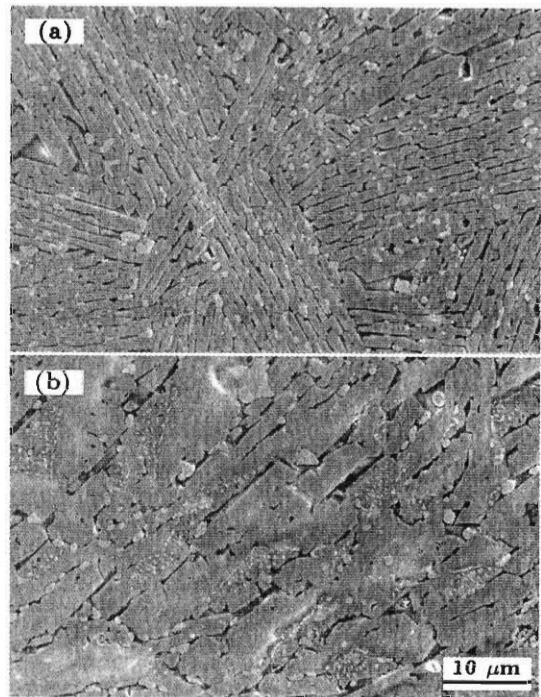


图 1 试样 Cermet 1 的 SEM 照片

Fig.1 SEM micrographs of Cermet 1, showing Cr particles distributed between tenuous plate-like ceramics (a) and distributed in and between wide plate-like ceramics (b)

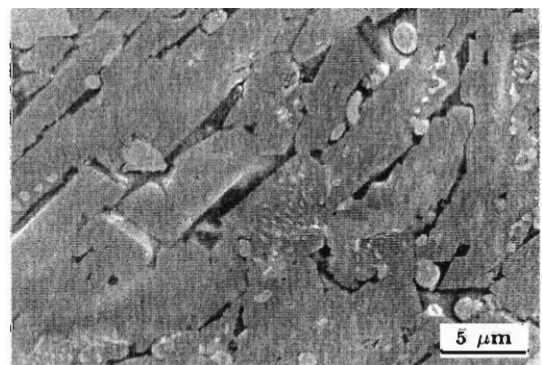


图 2 试样 Cermet 2 的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrograph of the Cermet 2 larger Cr particles distributed between plate-like ceramics; smaller Cr particles distributed in plate-like ceramics

于  $1\ \mu\text{m}$  的 Cr 颗粒位于陶瓷板片间, 细小 Cr 颗粒分布于陶瓷板片内. X 射线衍射 (XRD) 分析表明 [7], 反应物 Al 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  按化学计量比反应完全时, 金属陶瓷由 Cr 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体组成, 而在添加  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.1$ ,  $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=0.3$  后 (Cermet 1), 出现了附加的  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  衍射峰. 这是因 Cr 固溶于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所致, 此时金属陶瓷组成相为  $\text{Cr}+\text{Al}_2\text{O}_3+(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ . 在 Cermet 2 和 3 中, 除 Cr 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰外, 也同样出现了  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  衍射峰 [9], 故本文用  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  表示.

## 2.2 干摩擦条件下的磨损特性

图 3 示出不同稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量下燃烧合成金属陶瓷的磨损特性曲线. 4 种试样在负荷 147 N, 干摩擦条件下的磨损体积均随滑动距离延长而增大, 但相同滑动距离下的数值各异, 在磨损初期跑合阶段相差不大, 而进入稳定磨损阶段后显著不同. 在稀释剂总量相同 ( $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}+w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=0.4$ ) 情况下, 磨损体积随过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的降低而减小, 但 Cermet 3 和 4 的磨损体积相近. XRD 分析表明 [7,9],  $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  为 0.1—0.3 时, 均出现 Cr 固溶于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 形成  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  陶瓷基体, 对该陶瓷基体进行 Vickers 硬度测量, 发现 Cr 的溶入使陶瓷相硬度提高, 其中 Cermet 3 的硬度最高 (见表 2), 故磨损体积在有过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的试样中最小. 另一方面, 过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  较多时, 增加金属陶瓷中 Cr 相含量, 因其硬度 ( $\text{HV}\approx 600$ ) 远低于陶瓷基体, 使磨损体积增大. 两方面共同作用, 使  $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$  和  $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  应有合理搭配,  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  金属陶瓷在干摩擦条件下才具有最佳耐磨性能. 而  $w_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=0$  时, 获得纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基体金属陶瓷, 低的磨损体积可能与无 Cr 溶入、不造成点阵畸变有关.

为了全面评价热爆燃烧合成  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  金属陶瓷的磨损性能, 将其与粉末烧结氧化铝陶瓷 [8] 进行比较, 因该氧化铝陶瓷跑合阶段为 3700 m 左右, 取稳定磨损阶段滑动距离  $\text{SD}>4000\ \text{m}$  的磨损体积作为对比参数, 见表 2. 由表可见, 在对磨材料、载荷的滑动速度相

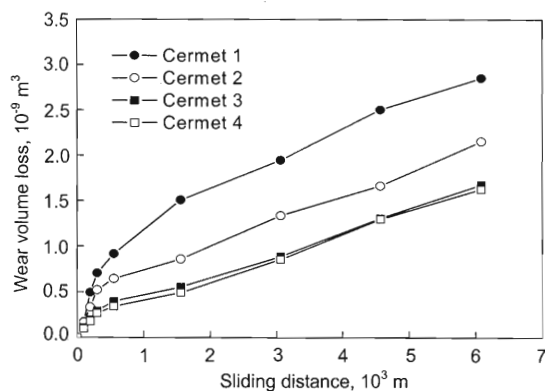


图 3  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  金属陶瓷干摩擦下的磨损曲线

Fig.3 Wear curve of  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  cermet under dry sliding and loading 147 N

表 2 金属陶瓷基体的 Vickers 硬度和材料的磨损体积  
Table 2 Vickers hardness of ceramic matrix in the cermet and wear volume loss of the samples

Sample	Vickers hardness	Wear volume loss, $10^{-9}\text{m}^3$	
		SD=4500 m	SD=6000 m
Cermet 1	1887	2.50	2.85
Cermet 2	1965	1.66	2.16
Cermet 3	1990	1.31	1.67
Cermet 4	1874	1.30	1.63
Alumina ceramic <sup>[8]</sup>	-	1.52	2.19

同的实验条件下, Cermet 3 和 4 于滑动距离  $\text{SD}=4500\ \text{m}$  时磨损体积均小于粉末烧结氧化铝陶瓷; 而  $\text{SD}=6000\ \text{m}$  时, 除 Cermet 1 外, 其它 3 种金属陶瓷的磨损体积均小于粉末烧结氧化铝陶瓷, 显示出  $\text{Cr}-(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  金属陶瓷优良的耐磨性能.

## 2.3 油润滑条件下的磨损特性

油润滑条件下, Cermet 3 和  $\text{Cr}12\text{MoV}$  钢的磨损曲线见图 4. 147 N 载荷下, 金属陶瓷的磨损体积较干摩擦条件下大幅度下降, 随滑动距离增加几乎不变, 滑动距离达 6000 m 时, 仍基本无磨损体积损失, 具有优异的耐磨性能.  $\text{Cr}12\text{MoV}$  钢的磨损体积明显高于金属陶瓷, 并随滑动距离的增加有所提高. 二种材料的耐磨性能除取决于各自的特性外, 还与金属陶瓷样品的微孔有关. 金属陶瓷样品的相对致密度约 90%, 存在的微孔含油, 可充分润滑对磨偶接触表面, 保证其长的工作寿命.

随着载荷提高, Cermet 3 的磨损体积有所增大, 但直到载荷为 588 N 时, 磨损体积在滑动距离 3000 和 6000 m 下仅分别为  $0.077\times 10^{-9}$  和  $0.098\times 10^{-9}\ \text{m}^3$  (见图 5), 较 147 N 载荷干摩擦下小一个数量级以上.  $\text{Cr}12\text{MoV}$  钢的磨损体积较金属陶瓷高一个数量级以上. 同时, 载荷提

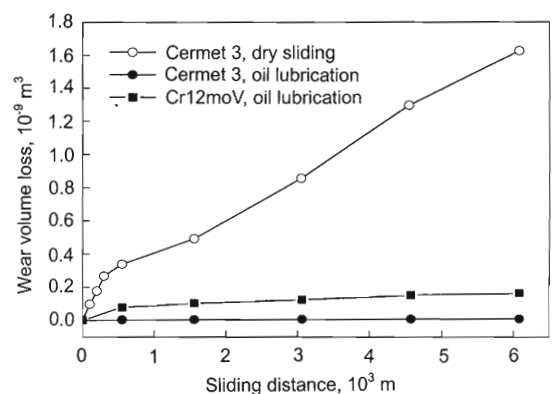


图 4 试样 Cermet 3 和  $\text{Cr}12\text{MoV}$  的磨损曲线

Fig.4 Wear curves of Cermet 3 and steel  $\text{Cr}12\text{MoV}$  under loading 147 N

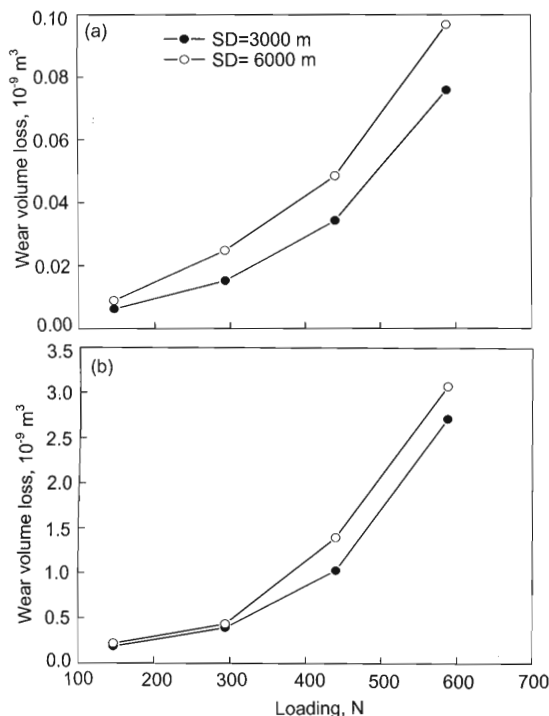


图 5 载荷对 Cermet 3 和 Cr12MoV 钢耐磨性能的影响

Fig.5 Effects of loading on wear resistances of Cermet 3 (a) and steel Cr12MoV (b)

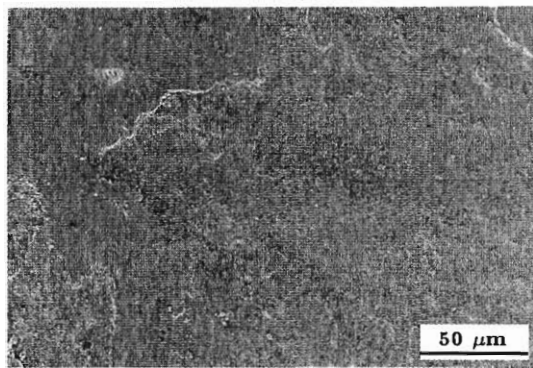


图 6 Cermet 3 在 147 N 载荷干摩擦下的磨损表面形貌

Fig.6 Morphology of wear surface of Cermet 3 under loading 147 N and 6000 m dry sliding, only shallow pits appeared

高对 Cr12MoV 钢磨损体积的影响远大于金属陶瓷, 说明 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷在大载荷下仍具有优异的耐磨性能。

#### 2.4 磨损机理的探讨

图 6 示出 Cermet 3 干摩擦条件下磨痕表面形貌。可见经 6000 m 滑动距离磨损后, 未出现任何犁沟, 磨痕表面较平坦, 仅有平浅的剥落坑, 表明金属陶瓷具有高的

抵抗犁削能力, 磨损机理主要是浅表块状剥落。燃烧合成 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷相对密度约 90%, 摩擦表面含有微孔, 在载荷和摩擦力的作用下, 这些微孔四周产生压应力和切向应力, 使接触表面及亚表面形成微裂纹, 经长距离滑动摩擦后, 微裂纹与微孔连接, 造成接触表面块状剥落。

油润滑条件下, 147 N 载荷滑动 6000 m 后, Cermet 3 摩擦表面光滑, 未观察到块状剥落。载荷提高至 588 N, 磨痕表面局部出现极浅的擦伤, 但没有块状剥落现象, 如图 7 所示。这是因为油润滑大大降低了材料表面的切应力, 使接触表面及亚表面的微裂纹不易形成, 从而避免了块状剥落, 其磨损机理主要是表面擦伤。

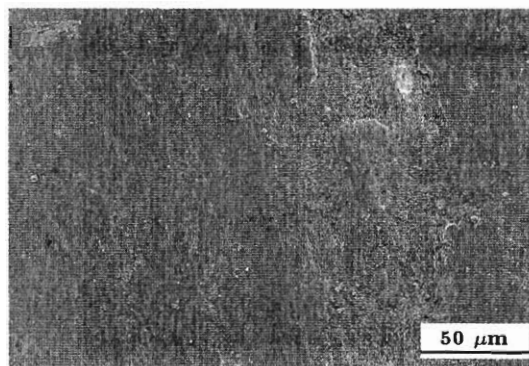


图 7 Cermet 3 在 588 N 载荷油润滑下的磨痕形貌

Fig.7 Morphology of wear scars of Cermet 3 under loading 588 N, 6000 m sliding and oil lubrication, very shallow rub trace appeared

### 3 结论

(1) 用热爆燃烧合成法, 并对熔体施压致密化, 制得相对密度约为 90% 的 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷。金属 Cr 颗粒均匀弥散分布于陶瓷基体。尺寸可小到 200 nm 左右, 陶瓷基体呈板片状, 是一种较理想的金属陶瓷组织形态。

(2) 干摩擦条件下, 金属陶瓷具有优良的耐磨性能, 磨损体积与稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量和过量 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量有关, 二者合理搭配下, 磨损体积小于粉末烧结氧化铝陶瓷。磨损机理主要是块状剥落。

(3) 油润滑条件下, 金属陶瓷的磨损体积大幅度减小, 147 N 载荷下, 滑动距离高达 6000 m 时, 仍基本无磨损体积损失; 随载荷提高, 尽管磨损体积有所增大, 但当载荷为 588 N 时, 仍较 147 N 载荷干摩擦下小一个数量级以上, 这与材料表面微孔含油有关。

(4) 与 Cr12MoV 钢相比, 油润滑下, 金属陶瓷的磨损体积在不同载荷时均小一个数量级以上, 且载荷提高对 Cr12MoV 钢磨损体积的影响远大于金属陶瓷, 表明 Cr-(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在大载荷下仍具有优良的耐磨性能。

## 参考文献

- [1] Li R J. *Ceramic-Metal Composites*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 20, 118  
(李荣久. 陶瓷-金属复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 2004; 20, 118)
- [2] Li G J, Huang X X, Guo J K. *Mater Rev*, 2000; 14(9): 22  
(李国军, 黄校先, 郭景坤. 材料导报, 2000; 14(9): 22)
- [3] Ji Y, Yeomans J A. *J Eur Ceram Soc*, 2002; 22: 1927
- [4] Oh S T, Sekino T, Niihara K. *J Eur Ceram Soc*, 1998; 18: 31
- [5] Sekino T, Nakajima T, Ueda S. *J Am Ceram Soc*, 1997; 80: 1139
- [6] Mao D S, Guo S Y, Li J. *Rare Metal Mater Eng*, 1997; 26(5): 23  
(茅东升, 郭绍义, 郦剑. 稀有金属材料与工程, 1997; 26(5): 23)
- [7] Pan Y, Zhang C, Zhang Y C, Sun G X. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 733  
(潘冶, 张传, 张衍城, 孙国雄. 金属学报, 2005; 41: 733)
- [8] Zeng J. *Cemented Carbid*, 2004; 21(2): 89  
(曾杰. 硬质合金, 2004; 21(2): 89)
- [9] Zhang Y C. *Master Thesis*, Southeast University, Nanjing, 2005  
(张衍城. 东南大学硕士学位论文, 南京, 2005)